

УДК 547.539.04

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАФТАЛИНА С ИОДОМ В ПРИСУТСТВИИ СМЕСИ СЕРНОЙ И АЗОТНОЙ КИСЛОТ

В.К. Чайковский, А.Н. Новиков

Томский политехнический университет

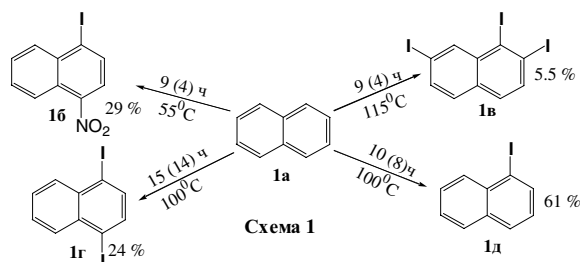
E-mail: clg@mail.ru

Проведено систематическое исследование взаимодействия нафталина с иодом в присутствии смеси серной и азотной кислот в уксусной кислоте. Выделены и идентифицированы индивидуальные иодсодержащие вещества. Показано, что на состав продуктов реакции влияет время прибавления серно-азотной смеси, ее количество и температура проведения процесса.

Один из самых универсальных способов введения атомов иода в ароматические соединения с использованием смеси серной и азотной кислот, окисляющей иод, был предложен еще в середине прошлого века [1–3], однако осуществить иодирование конденсированных ароматических углеводородов с помощью этого метода ранее не удавалось. Так, попытка иодирования представителя конденсированных аренов — нафталина (**1a**) с использованием системы I_2 - HNO_3 - H_2SO_4 в уксусной кислоте, привела к целому букету веществ [4], большинство из которых выделить и идентифицировать не представлялось возможным.

Наши недавние исследования показали, что при взаимодействии с системой I_2 - HNO_3 - H_2SO_4 в уксусной кислоте нафталин образует ряд нитро- иод- и иоднитропроизводных. С помощью хромато-масс-спектрологии (ХМС) был проведен анализ состава смесей веществ, полученных при различных параметрах процесса его иодирования и идентифицированы продукты этой реакции (табл. 1, 2).

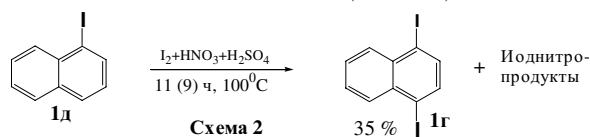
При взаимодействии нафталина с иодом в уксусной кислоте в присутствии нитрующей смеси в зависимости от условий проведения реакции удается препаративно выделять из реакционной массы следующие индивидуальные продукты: 1-иод-4-нитронафталин (**1б**), 1,2,7-трииоднафталин (**1в**), 1,4-дииоднафталин (**1г**), 1-иоднафталин (**1д**) (Схема 1, в скобках указано время прибавления серно-азотной смеси).



Иодирование нафталина при 55...60 °С, мольном соотношении субстрат-иод 1:1 и прибавлении серно-азотной смеси в течение 4 ч, по данным ХМС (табл. 1) приводит к смеси веществ, состоящей из 1-иоднафталина (24 %), 1-нитронафталина (6 %), 1-иод-4-нитронафталина (58 %) и 1-иод-5-нитронафталина (12 %). Из нее удастся выделить 1-иод-4-нитронафталин **1б** с препаративным выходом 29 %. Синтез иоднитропроизводного **1б** без использования

двукратного избытка иода дает смесь нитро- и иод-нитронафталинов не поддающуюся разделению. Состав продуктов становится еще более разнообразным при ведении процесса при температуре 110...115 °С. В этом случае в реакционной массе обнаружены 1-нитронафталин (33 %), 1-иод-4-нитронафталин (28 %), 1-иод-5-нитронафталин (13 %), изомерные дииоднафталины (8 %), диоднитронафталины (1,5 %) и трииоднафталин (16,5 %). Последнее вещество, соответствующее 1,2,7-трииодзамещенному нафталину **1в**, удастся отделить от нитро- и иод-нитропродуктов с помощью колоночной хроматографии. Препаративный выход соединения **1г** после перекристаллизации 5...6 %. При значительно более медленном прибавлении в реакционную среду смеси HNO_3 и H_2SO_4 (14...15 ч), разбавленной уксусной кислотой (1:1), увеличивается селективность по иодированию (табл. 3) и после хроматографической очистки от нитропродуктов и перекристаллизации полученной смеси изомерных дииоднафталинов из гексана с препаративным выходом 19 % удастся получить 1,4-дииоднафталин **1г**. При мольном соотношении субстрат-иод 1:0,5 и времени прибавления смеси HNO_3 и H_2SO_4 10 ч, образуются моноиоднафталины с преобладанием α -изомера.

Если вместо субстрата **1a** иодировать 1-иоднафталин **1д**, то для получения 1,4-дииоднафталина **1г** время прибавления нитрующей смеси можно сократить до 9 ч. Дииодид **1г** при этом образуется с более высоким выходом — 35 % (Схема 2).



Обобщенные данные по препаративному синтезу иодпроизводных нафталина при иодировании системой иод — нитрующая смесь — уксусная кислота приведены в табл. 2.

По литературным данным [5] у моногалогеннафталинов с заместителем в положении 2 последующий галоген вступает в положение 8. В работе [6] выдвинуто предположение, что 2-иоднафталин (**1е**) иодируется системой иод-иодная кислота в положение 6. Однако, при иодировании 2-иоднафталина **1е** в присутствии серно-азотной смеси нами был препаративно выделен лишь трииоднафталин **1в** с вы-

Таблица 2. Взаимодействие нафталина с иодом в присутствии серно-азотной смеси

№ синтеза	Субстрат (50 ммоль)	К-во иода, г	К-во кислоты, мл			Время прибавл. нитр. смеси, ч	Общее время синтеза, ч	Т-ра р-ции, °С	Продукты реакции
			HNO ₃	H ₂ SO ₄	AcOH				
1	Нафталин (1a)	12,7	8,0	12	50	4	9	55	1-Иод-4-нитронафталин (1б)
2	Нафталин (1a)	12,7	8,0	12	50	4	9	115	1,2,7-Трииоднафталин (1в)
3	Нафталин (1a)	12,7	5,8	9,0	70	14	15	100	1,4-Дииоднафталин (1г)
4	Нафталин (1a)	6,35	2,8	4,9	50	8	10	100	1-Иоднафталин (1д)
5	1-Иоднафталин (1д)	6,35	3,5	5,5	50	9	11	100	1,4-Дииоднафталин (1г)
6	2-Иоднафталин (1е)	12,7	4,5	9,0	65	10	11	110	1,2,7-Трииоднафталин (1в)

Таблица 3. Соотношение изомерных иоднафталинов **1д** и **1е** в смеси продуктов в зависимости от температуры реакции

Т-ра реакции, °С	Выход смеси изомеров 1д и 1е , %	Соотношение изомерных иоднафталинов в смеси, %	
		1-иоднафталин 1д	2-иоднафталин 1е
40	47,0	95,0	5,0
55	53,5	94,5	5,5
75	55,0	93,0	7,0
95	61,5	92,0	8,0
115	56,7	89,5	10,5

Таблица 4. Соотношение изомерных иоднафталинов **1д** и **1е** в продуктах реакции в зависимости от времени прибавления серно-азотной смеси при 110 °С

Время прибавлен. нитрующей смеси, ч.	Содерж. азота в продуктах р-ции, %	Выход смеси изомеров, 1д и 1е , %	Соотношение изомерных иоднафталинов в смеси, %	
			1-иод-нафталин 1д	2-иод-нафталин 1е
1	2,32	23,0	59,0	41,0
2	1,86	32,0	66,0	34,0
4	1,45	41,8	80,5	19,5
6	1,13	53,5	89,0	11,0
8	0,94	58,0	91,0	9,0

Оказалось, что при повышении температуры от 50 до 115 °С содержание продукта **1е** повышается на 5,5 % и составляет 10,5 % (табл. 3). При сокращении времени прибавления нитрующей смеси, доля 2-иоднафталина **1е** в продуктах реакции увеличивается до 41 % наряду со значительным снижением общего выхода обоих изомеров **1д** и **1е** за счет образования нитропродуктов (табл. 4).

Экспериментальная часть

Строение продуктов иодирования определяли на основании их спектральных характеристик и аналитических данных.

ИК-спектры сняты на спектрометре "UR-20" в нуйоле. Спектры ЯМР ¹H записывали на спектрометре "Tesla BS-497" (100 МГц, внутренний стандарт – ГМДС, растворитель – C₆D₆). Химические сдвиги приведены относительно ТМС. Хромато-масс-

спектры получены на приборах НР-5972 и НР-5890 (ЭУ, 70 эВ, кварцевая капиллярная колонка НР – 5,30 м×0,25 мм, неподвижная фаза – сополимер 95 % диметилсилоксана и 5 % дифенилсилоксана, толщина – 0,25 мкм). Температуры плавления определяли на микронагревательном столике Boetius. Элементный анализ осуществляли методом Прегля и Дюма. Контроль за ходом реакции и чистой полученными продуктами вели методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol UV-254. Пятна проявляли в УФ-свете. Препаративное разделение продуктов осуществляли с помощью колоночной хроматографии с SiO₂ (40/100 мкм). Анализ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии осуществляли на хроматографе НР-1090 (колонка 250×4,6 мм, заполнена силикагелем Zorbax Sil, элюент – метанол – вода 40:60 об. %, расход 1 мл/мин, детектор 230 и 284 нм).

Синтез иодпроизводных нафталина (общая методика). К растворенному в ледяной уксусной кислоте субстрату **1a** прибавляли иод, 3 мл четыреххлористого углерода, нагревали смесь до 50...115 °С и при интенсивном перемешивании по каплям добавляли смесь из азотной (1,4 г/см³) и серной (1,84 г/см³) кислот, разбавленную ледяной уксусной кислотой в отношении 1:1. Количества загружаемых в реакцию веществ, время реакции, индивидуальные условия синтеза даны в табл. 2. По окончании синтеза реакционную массу промывали водой и раствором Na₂SO₃. Продукты экстрагировали дихлорметаном 2×50 мл и сушили CaCl₂. Растворитель отгоняли. Дальнейшую очистку проводили индивидуально.

Перед хроматографическим и хромато-масс-спектрометрическим определением состава полученных смесей пробу предварительно очищали от смолистых примесей на короткой колонке с SiO₂, элюируя бензолом.

Способы препаративного выделения веществ **1б**, **1в**, **1г**, **1д** приведены ниже.

1-Иод-4-нитронафталин (1б). Твердый осадок, полученный после синтеза № 1, хроматографировали для отделения от нитронафталинов на колонке с SiO₂, элюируя CCl₄. После удаления CCl₄ продукт **1б** трижды перекристаллизовывали из этанола. Выход 4,35 г (29 %). Т. пл. 120...122 °С (лит. 123 °С [7]).

1,2,7-Триоднафталин (1в). Продукт **1в**, полученный после синтеза № 2, очищали от примеси нитросоединений хроматографированием на колонке с SiO_2 , элюируя гексаном. Гексан отгоняли. 1,2,7-Триоднафталин **1в** – белое волокнистое вещество. Выход 2,73 г (5,5 %). Т. пл. 160...161 °С (этилацетат). ИК-спектр (нуйол) 870 см^{-1} , (деформационные колебания связей С–Н изолированного атома водорода), 830 см^{-1} (деформационные колебания С–Н-связей двух смежных водородов). ЯМР ^1H (C_6H_6 , δ , м.д.) 7,61 (2- α -H), 8,11 (2- β -H) и 8,77 (1H). Масс-спектр: 506(M^+ , 100), 429(3), 379(15), 280(4), 252(74), 208(9), 181(10), 125(46), 99(13), 75(23), 45(8).

1,4-Диоднафталин (1г). Твердый продукт (синтез № 3) очищали от примеси нитросоединений

хроматографированием на колонке с SiO_2 , элюируя гексаном. Гексан отгоняли. Изомерную смесь диоднафталинов кристаллизовали из гептана. Выход соединения **1г** 4,6 г (24 %). Т. пл. 108...110 °С (лит. 108...110 °С [7]).

1-Иоднафталин (1д). Реакционную массу, полученную после первичной обработки синтеза № 4, хроматографировали для удаления нитросоединений на колонке с SiO_2 , элюируя гексаном. Гексан отгоняли. 2-Иоднафталин, содержащийся в виде примеси, удаляли перегонкой с водяным паром. Получили масло **1д**. Выход 7,74 г (61 %). Т. кип. 302...305 °С (лит. 305 °С [7]).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобразования РФ. Грант № Э02-5.0-176.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тронов Б.В., Новиков А.Н. Иодирование бензойной кислоты и бензойного альдегида в присутствии азотно-серной нитрующей смеси // Сообщения о научных работах Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 1953. – Вып. 3. – С. 9–11.
2. Новиков А.Н. Прямое иодирование бензола, толуола, хлорбензола, иодбензола и п-нитротолуола // Журнал общей химии. – 1954. – Т. 24. – № 4. – С. 655–657.
3. Тронов Б.В., Новиков А.Н. Галогенирование ароматических углеводородов и их производных в присутствии нитрующей смеси // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 1960. – Т. 3. – № 5. – С. 872–875.
4. Новиков А.Н., Чайковский В.К. Синтез ацетиленовых соединений и бис- α -дикетонов на основе диодидов аценафтена и нафталина. // Журнал органической химии. – 1980. – Т. 16. – Вып. 1. – С. 157–160.
5. Suzuki H., Nakamura K., Goto R. The direct iodination of polyalkylbenzenes bearing bulky groups // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1966. – V. 39. – № 1. – P. 128–131.
6. Дональдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. – М.: Госхимиздат, 1963. – С. 24.
7. Словарь органических соединений / Под ред. И. Хейльброна, Г. Бэнбери. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1946. – Т. 2. – С. 381, 384.

УДК 541.128; 66.097; 66.012.46

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАНА В ЭТИЛЕН НА ОКСИДНЫХ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ

С.И. Галанов*, **, А.И. Галанов***, М.Ю. Смирнов***, О.И. Сидорова*, Л.Н. Курина*

*Томский государственный университет

E-mail: galanov@xf.tsu.tomsk.su

**Институт химии нефти СО РАН. г. Томск

***Томский политехнический университет

В реакции окислительной димеризации метана в этилен в условиях непрерывного и периодического режимов исследованы каталитические системы на основе оксида марганца, промотированные соединениями щелочных металлов. Максимальный выход этилена достигается в случае использования катализаторов, содержащих в своей структуре оптимальное соотношение фаз оксидов марганца и шпинели LiMn_2O_4 .

Синтез этилена окислительной димеризацией метана (ОДМ) позволит значительно расширить сырьевую базу нефтехимических производств, стать составной частью нефтехимических комплексов как основной или дополнительный источник этилена без существенных изменений структуры производств и технологий [1, 2]. Процесс может быть реализован в двух вариантах: непрерывном (совместная подача на катализатор метана и окислителя – кислород, воздух, закись азота) и периодическом (попеременная подача реагентов). Основные реакции ОДМ, протекающие при совмест-

ной подаче реагентов, отражены в схеме 1. В случае периодического процесса реакции превращения метана и продуктов реакции аналогичны, только вместо газофазного кислорода участвует кислород кристаллической решетки катализатора.

- 1) $2\text{CH}_4 + 0,5\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H = -176,8 \text{ кДж/моль}$
- 2) $\text{C}_2\text{H}_6 + 0,5\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H = -105,5 \text{ кДж/моль}$
- 3) $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\Delta H = -803,9 \text{ кДж/моль}$
- 4) $\text{C}_2\text{H}_6 + 3,5\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\Delta H = -1490,2 \text{ кДж/моль}$
- 5) $\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\Delta H = -1329,7 \text{ кДж/моль}$
- 6) $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ $\Delta H = -451,1 \text{ кДж/моль}$